

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

270/9A

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 6/093, 6/083, C08G 77/58 C08G 77/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16183 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00604 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1992 (19.03.92)		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.		
(30) Prioritätsdaten: G 91 03 321.7 U 19. März 1991 (19.03.91) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-8031 Seefeld 1 (DE).		(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHMIDT, Monika [DE/DE]; Walter-Bauersfeld-Str. 4, D-6908 Jena (DE).		
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw. ; Postfach 86 01 09, D-8000 München 86 (DE).				

(54) Title: USE OF COMPOSITIONS BASED ON ORGANICALLY MODIFIED POLYCONDENSATES OF SILICIC ACID FOR COATING TEETH AND TOOTH REPLACEMENT PARTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN KIESELSÄURE-POLYKONDENSATEN FÜR DIE BESCHICHTUNG VON ZÄHNEN UND ZAHNERSATZTEILEN

(57) Abstract

Compositions for coating teeth and tooth replacement parts are made from at least one compound of formula MR_x which is soluble in the reaction medium, wherein M stands for Ti, Zr, Si, Ge, Sn or Al, R stands for halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand and x is the valency of M, b) an organic silane of formula R''_nSiX_{4-n} , wherein R'' stands for alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, arylalkenyl or alkenylaryl, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or -NH groups, X stands for hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or the group -NR₂' (R' = hydrogen and/or alkyl) and n = 1, 2 or 3, and/or c) an organofunctional silane of formula $R''_m(R'''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$, wherein R'', X and n have the above meanings, R''' stands for alkylene, phenylene, alkylenephenylene or alkenylene, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or -NH groups, Y stands for halogen atoms, hydroxy, mercapto, polyol, e.g., glyceryl or glycerol, possibly substituted amino, quaternary ammonium, amide, polyamide, aldehyde, keto, carboxy, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, epoxy, acyloxy or methacryloxy groups and m = 1, 2 or 3. The coatings are resistant to deposits of dental plaque.

(57) Zusammenfassung Für die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen werden Zusammensetzungen verwendet aus (a) mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen Verbindung der Formel (I): MR_x , in der M Ti, Zr, Si, Ge, Sn oder Al bedeutet, R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden darstellt und x die Wertigkeit von M bedeutet, sowie (b) einem organischen Silan der Formel (II): R''_nSiX_{4-n} , in der R'' Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl oder Alkenylaryl bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe $-NR_2'$ (R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und/oder (c) einem organofunktionellen Silan der Formel (III): $R_m''(R'''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$, in der R'', X und n die oben gegebene Bedeutung haben, R''' Alkylen, Phenyl, Alkylenphenyl oder Alkenylen bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, Y Halogenatome, Hydroxy-, Mercapto-, Polyol-, z.B. Glykyl- oder Glyceryl-, gegebenenfalls substituierte Amino-, quarternäre Ammonium-, Amid-, Polyamid-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Epoxy-, Acyloxy- oder Methacryloxygruppen darstellen und m den Wert 1, 2 oder 3 hat. Die Beschichtungen sind gegenüber Anlagerungen von Plaque resistent.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabun	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	MI	Mali		

1

Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von
organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten für
die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen

10 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten für die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen.

Zähne und aus den verschiedensten Materialien gefertigte Zahnersatzteile unterliegen der Gefahr der Anlagerung von Plaque.

Aufgabe der Erfindung ist es, Zähne und Zahnersatzteile gegenüber der Anlagerung von Plaque zu schützen.

20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten. Diese Zusammensetzungen werden auf die Zähne oder Zahnersatzteile aufgebracht und gehärtet. Die Haftung ist außergewöhnlich gut, 25 ein Haftvermittler ist nicht notwendig.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kiesel säure-Polykondensaten nach ihrer Härtung Überzüge auf den Zähnen und den Zahnersatzteilen geben, die gegenüber der Anlagerung von Plaque resistent sind. Dies ist deshalb überraschend, da in der deutschen Patentschrift 27 58 414 Kiesel säure-Polykondensat-Zusammensetzungen beschrieben sind als Beschichtungen von Trägermaterialien, z.B. Glas- gefäßen für die Züchtung von Gewebe- und Zellkulturen.

1 In Spalte 3, Zeilen 32 ff. dieser Patentschrift heißt es,
daß die Zellen hierbei - vermutlich durch chemische Bin-
dungskräfte - fest auf der Unterlage gebunden sind, so
daß ein Wachstum im Zellverbund gewährleistet ist. Man
5 hätte demnach erwarten müssen, daß Überzüge auf der Basis
von Kieselsäure-Polykondensat für die vorliegenden Zwecke
vollkommen ungeeignet sind.

10 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Zusammensetzungen auf
der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Poly-
kondensaten umfassen

(a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche Ver-
bindungen der Formel (I)

15

$$MR_x \quad (I),$$

20 in der M Ti, Zr, Si, Ge, Sn oder Al bedeutet, R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatligan-
den darstellt und x die Wertigkeit von M bedeutet,
sowie

(b) ein organisches Silan der Formel (II)

$$R''_n SiX_{4-n} \quad (II)$$

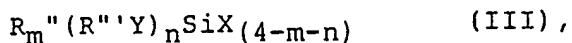
25

30 in der R'' Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl,
Arylalkenyl oder Alkenylaryl bedeutet, wobei diese
Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-
Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff,
Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe -NR₂'
(R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) darstellt und n den
Wert 1, 2 oder 3 hat,

und/oder

35

1 (c) ein organofunktionelles Silan der Formel (III)



5 in der R'' , X und n die oben gegebene Bedeutung haben,
 R'''' Alkylen, Phenylen, Alkylenphenylen oder Alkenylen
bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder
Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein kön-
nen, Y Halogenatome, Hydroxy-, Mercapto-, Polyol-,
10 z.B. Glycyl- oder Glyceryl-, gegebenenfalls substi-
tuierter Amino-, quarternärer Ammonium-, Amid-, Poly-
amid-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Carbonsäurealkyl-
ester-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Epoxy-, Acryl-
oxy- oder Methacryloxygruppen darstellen und m den
15 Wert 1, 2 oder 3 hat.

Die Zusammensetzungen können gegebenenfalls noch eine weitere
Komponente (d) enthalten:

20 (d) im Reaktionsmedium lösliche, schwer-flüchtige Oxide
eines Elements der Hauptgruppen Ia bis Va oder der
Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems, mit Aus-
nahme von Titan, Zirkon, Silicium, Germanium, Zinn
und Aluminium, oder im Reaktionsmedium lösliche, unter
25 den Reaktionsbedingungen ein schwer-flüchtiges Oxid
bildende Verbindungen eines dieser Elemente.

30 Zusammensetzungen, die die Komponenten (a), (b) und (c)
und gegebenenfalls (d) enthalten, sind aus der europäischen
Patentschrift 78 548 bekannt. Deren gesamter Offenbarungs-
gehalt soll hier mitumfaßt sein.

35 In den vorstehenden Formeln (I), (II) und (III) können
mehrmales vorhandene Reste R , R' , R'' , R'''' , X bzw. Y bei
einer Verbindung jeweils die gleiche oder unterschied-
liche Bedeutung haben.

1 Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige, verzweigte oder
cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlen-
stoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis
6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispie-
5 le sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-
Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl. Die
Arylreste enthalten z.B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14
und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Bei-
spiele sind Phenyl und Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt
10 ist.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder
cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlen-
stoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste, wie
15 Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Arylalkyl-, Alkylaryl-,
Arylalkenyl-, Alkenylaryl-, Alkylen-, Alkylenphenylen-,
Keto-, Carbonsäurealkylester- und substituierten Amino-
20 reste leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl-,
Alkenyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy,
Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Acetyl-
oxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Monomethylanilino, Benzyl, Tollyl,
25 Methylen, Ethylen, Dimethylen, Toluyl und Styryl.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituen-
ten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkylreste, Hydroxy-,
Nitro- oder Aminogruppen.

30 Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt
und Chlor besonders bevorzugt.

Spezielle Beispiele für Titan- oder Zirkonverbindungen
35 der Komponente (a) sind $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(Oi-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(kresyl)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$,

-5-

1 Ti(acetylacetonato)₂(O-i-C₃H₇)₂, Zr(acetylacetonato)₄ und
andere Titan- oder Zirkonkomplexe mit Chelatliganden, die
vorzugsweise über Sauerstoff und/oder Stickstoff koordi-
niert sind. Spezielle Beispiele für Silicium-, Germanium-,
5 Zinn- und Aluminiumverbindungen der Komponente (a) sind
Si(OH)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(OCH₃)₄, Si(OC₄H₉)₄, Si(OC₃H₇)₄,
SiCl₄, GeCl₄, Ge(OC₂H₅)₄, Sn(OC₂H₅)₄, AlCl₃, Al(OC₂H₅)₃,
Al(OC₃H₇)₄, Al(OC₄H₉)₃, Al(OH)₃.

10 Bevorzugte organische Silane (b) sind z.B.:
(CH₃)₂-Si-Cl₂, (CH₃)₂-Si-(OCH₃)₂, (CH₃)₂-Si-(OC₂H₅)₂,
(C₆H₅)₂-Si-Cl₂, (C₆H₅)₂-Si-(OC₂H₅)₂, CH₂=CH-Si-Cl₃,
CH₂=CH-CH₂-Si-(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si-(CH₃COO)₃,
(i-C₃H₇)₃-Si-OH, (CH₃)₂-Si-(OH)₂ und (C₆H₅)₂-Si-(OH)₂.
15 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen
sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll,
"Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstrasse (1968).

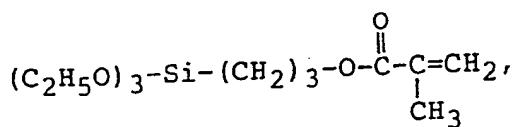
20 Bei den organofunktionellen Silanen (c) kann die Brücken-
gruppe R' gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefel-
atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein. Vorzugsweise
entstehen auf diese Art 2 bis 10 sich wiederholende Struk-
tureinheiten.

25 Bevorzugte organofunktionelle Silane sind z.B.:

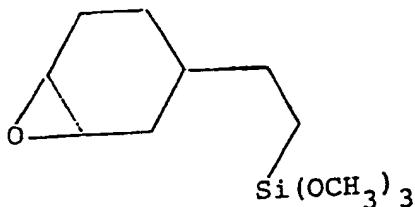
(C₂H₅O)₃-Si-(CH₂)₃-OH, (C₂H₅O)₃-Si-CH₂-NH₂,
(CH₃O)₃-Si-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH₂, (C₂H₅O)₃-Si-p-C₆H₄-NH₂,
30 (C₂H₅O)₃-Si-(CH₂)₃-OH, (CH₃O)₃-Si-(CH₂)₄-SH,
CH₃(CH₃O)₂-Si-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂,
CH₃(C₂H₅O)₂-Si-(CH₂)₄-NH₂, (CH₃)₂C₂H₅O-Si-CH₂-NH₂,
CH₃(C₂H₅O)₂-Si-CH₂-OH,
(CH₃-CH₂-O)₃-Si-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂,
35 (CH₃-CH₂-CH₂-O)₃-Si-(CH₂)₄-NH₂, (C(CH₃)₂(C₂H₅O)₃-Si-CH₂-NH₂,

-6-

1

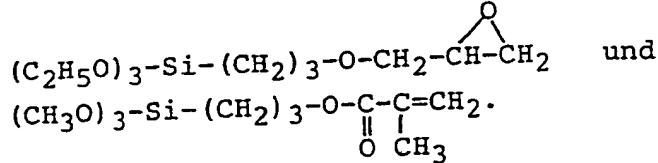
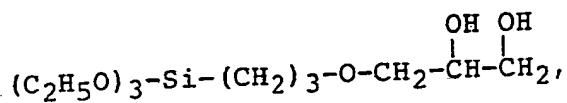


5



10

15



Bei den organischen Silanen (b) und den organofunktionellen Silanen (c) haben m vorzugsweise den Wert 0 und n vorzugsweise den Wert 1 oder 2.

25

Anstelle der monomeren Ausgangssilane (b) und (c) können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. 15 geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 6.

35

Als Komponente (d) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwer-flüchtige Oxide oder derartige schwer-flüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die

1 Komponente (d) von folgenden Elementen ab: Li, Na, K, Mg, Ca, B, Pb, P, As und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, Sr, B und P besonders bevorzugt sind.

5 Unter den schwer-flüchtigen Oxiden sind Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , As_2O_3 , P_2O_5 und B_2O_3 besonders bevorzugt.

10 Im Reaktionsmedium lösliche, schwer-flüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z.B. Halogenide, wie SiCl_4 und HSiCl_3 , und Alkoxide, wie NaOR , KOR , $\text{Ca}(\text{OR})_2$, wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

20 Die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 99, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 40 bis 80 Mol-% an Komponente (a) und entsprechend 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 60 Mol-% an Komponente (b), oder

25 die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 99, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 40 bis 60 Mol-% an Komponente (a) und entsprechend 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 60 Mol-% an Komponente (c), oder

30 die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 98, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 40 bis 60 Mol-% an Komponente (a), 1 bis 98, vorzugsweise 10 bis 75 und insbesondere 15 bis 50 Mol-% an Komponente (b) und 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 Mol-% an Komponente (c).

1 Bei Einsatz der Komponente (d) enthalten die Zusammensetzungen 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 30 und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% an Komponente (d), bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangskomponenten (a) bis (d).

5 Die vorzugsweise wasserfreien Ausgangskomponenten werden zunächst im gewünschten Mengenverhältnis, gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserfreien organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien Kondensationskatalysators, vorkondensiert. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Butanol, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether oder Dioxan, Ketone, z.B. Aceton, Ester, Benzol und deren Gemische.

10 Die Menge an Lösungsmittel beträgt 0 bis 90, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (d).

20 Als Kondensationskatalysatoren für die wassersfreie Vorkondensation verwendet man wasserfreie Säuren und Basen. Als Säuren kommen insbesondere flüchtige Säuren, wie Halogenwasserstoffe oder Eisessig, die gegebenenfalls in einem der vorstehenden wasserfreien organischen Lösungsmittel gelöst sind, anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Aluminiumtrichlorid oder Bortrifluorid, oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, in Frage.

25 Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen flüchtiger Säuren, wie methanolischer 1 N HCl, kann die Gesamt-Katalysatorkonzentration z.B. bis zu 50 Molprozent betragen, wobei die Zugabe vorzugsweise in Einzelportionen erfolgt.

30 Als Basen kommen anorganische und organische Basen, wie Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid oder Trialkylamine, in Frage, wobei flüchtige Basen, wie Ammoniak oder Trialkylamine, besonders bevorzugt sind.

1 Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

5

Die Vorkondensation kann auch in Anwesenheit von Wasser auf verschiedenen Wegen erfolgen:

10 1) Partielle Hydrolyse:

Zugabe von unterstöchiometrischen Wassergehalten zur reaktionsträgsten Komponente. Anschließend werden die hydrolysereaktiveren Komponenten hinzugefügt. Die Wasserzugabe kann in unterschiedlich schonender Form zur Komponente (a) erfolgen, z.B.

15

- gelöst in Alkohol,
- Zugabe des Wassers durch eine feuchte Atmosphäre,
- Erzeugung des Wassers in der Reaktionslösung durch Esterbildung,
- Zugabe von Salzhydraten.

20

2) Zugabe von die Hydrolyse kontrollierenden Verbindungen, von z.B. 2,5-Pentandion, Essigsäure, Acetessigsäureethylester und dergleichen,

25

3) Zugabe von die Trocknung steuernden Mittel, wie z.B. Oxalsäure, Formamid und dergleichen.

30

Gegebenenfalls kann man zunächst einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die übrigen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend hydrolytisch oder nicht-hydrolytisch cokondensieren.

35

Im allgemeinen wird die Vorkondensation soweit durchgeführt, daß das entstehende Vorkondensat noch flüssige Konsistenz hat.

1 Das Oligomere oder niedermolekulare, partiell hydrolysierte
und kondensierte anorganisch-organische Vorkondensat kann
dann isoliert und in einem organischen Lösungsmittel zu
einer Zusammensetzung definierter Viskosität gelöst werden.
5 Als Lösungsmittel sind höhere Alkohole, Ester, z.B. Essig-
säureethyl- oder -amylester, Toluol, Chloroform, Aceton
u.a. geeignet. Die Viskosität der Beschichtungszusammen-
setzung kann zu einem Wert im Bereich von 5 bis 80 mPa·s ein-
gestellt werden, der von dem ausgewählten Beschichtungsver-
fahren abhängig ist. Die Menge an Lösungsmittel beträgt
10 im allgemeinen 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht des Vorkondensats.

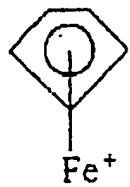
Darüber hinaus können noch Hilfsstoffe zugesetzt werden,
15 wie z.B. Füllstoffe 0 - 50 Gew.-%
Viskositätsregler 0 - 15 Gew.-%
Konservierungsmittel 0 - 2 Gew.-%
Pigmente 0 - 2 Gew.-%
Verlauf- und
20 Benetzungshilfsmittel 0 - 5 Gew.-%
Stabilisatoren 0 - 5 Gew.-%
Inhibitoren 0 - 5 Gew.-%
(jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten
(a) bis (d)), die eine individuelle Konsistenz- und Farb-
25 einstellung der Mischungen ermöglichen.

Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen werden dann auf
die zu beschichtenden Dentalmaterialien oder Zähne durch
Aufsprühen, Tauchen oder Aufpinseln aufgetragen. Bevor-
30 zugt sind dabei Tauchen oder Aufpinseln. Dabei kann nach
Abdunsten des Lösungsmittels ein mehrfacher Auftrag ange-
zeigt sein.

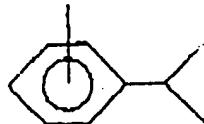
-11-

1 Anschließend wird bei Temperaturen zwischen etwa 36° und
120°C für einige wenige Minuten bis einige Stunden ther-
misch nachbehandelt und die Schicht verfestigt. Falls
5 organofunktionelle Silane mit ethylenisch ungesättigten oder epoxyfunktionellen Gruppen zugegen sind, können diese auch über kationische oder radikalische Polymerisation vorverfestigt werden, bevor die weitere Polykondensation dann auch bei Raumtemperatur und über längere Zeit hinweg eintritt. Insbesondere ist es möglich, für den Fall von
10 funktionellen Silanen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Photopolymerisation, eine erste Verfestigung der Schichten zu erreichen. Zu diesem Zweck werden den Zusammensetzungen kationische oder radikalische Initiatoren zugesetzt. Als
15 kationische Initiatoren eignen sich beispielsweise Aryldiazoniumsalze, Diaryljodoniumsalze, Triarylsulfoniumalze sowie metallocenartige Komplexsalze. Eine für die erfundungsgemäßen Zwecke bevorzugte Initiatorenklasse sind die aus der EP-A 01 82 744 bekannten Metallocen-Komplexsalze,
20 insbesondere die Verbindung (I):

25

 PF_6^- (I)

30



35

1 Eine weitere bevorzugte Klasse von Initiatoren für die
kationische Polymerisation sind die Diaryljodoniumsalze
der Formel:



worin Ar ein gegebenenfalls substituiertes Aren ist, bei-
spielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Methoxy-
benzol, Naphthalin, 1,2-Dihydronaphthalin, Phenanthren,
10 Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen, Diphenylen, Biphenyl,
Cumol; und worin X^- ein komplexes Anion, beispielsweise
 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , vorzugsweise BF_4^- oder PF_6^- ,
ist. Besonders bevorzugt sind Diphenyljodonium-tetra-
15 fluoroborat, Ditoluyljodonium-tetrafluoroborat, Ditoluyl-
jodinium-hexafluorophosphat und Di-t-butylphenyljodonium-
tetrafluoroborat. Weitere geeignete Diaryljodoniumsalze
finden sich beispielsweise in "UV-Curing", Science and
Technology, Ed. by S. Peter Pappas, Technology Marketing
Corporation, Norwalk, USA, 06851 (1980).

20 Beispiele für geeignete Radikalbildner sind organische
Peroxide, z.B. Diacylperoxide, wie Benzoylperoxid und
Lauroylperoxid; Ketoperoxide, wie Acetonperoxid und Cyclo-
hexanonperoxid, Kohlenwasserstoffperoxide, wie tert.-Butyl-
25 hydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Dekahydronaphthalin-
hydroperoxid; Dikohlenwasserstoffperoxide, wie Di-tert.-
butylperoxid und Dicumylperoxid; Perketale, wie 1,1-Di-
tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester,
wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxyisopropyl-
30 percarbonat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat,
tert.-Butylcyclohexylpercarbonat und tert.-Butylpermaleinat,
sowie Acetylcylohexansulfonylperoxid. Ebenfalls geeignet
sind übliche Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril.

-13-

1 Als Photoinitiatoren kommen sämtliche, für die Härtung von lichthärtenden Kunststoffen bekannten Photoinitiatoren in Betracht. Geeignete Photoinitiatoren, die nach Bestrahlen durch UV oder sichtbares Licht die Polymerisation auslösen, sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilmonoketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketo-Verbindungen (zum Beispiel Campherchinon).

10 Zur Beschleunigung der Polymerisation können zusammen mit den Photoinitiatoren sogenannte Aktivatoren, wie Amine oder organische Phosphite, zugesetzt werden.

15 Die Belichtung des aufgetragenen Materials erfolgt auf übliche apparative Weise. Es ist nur darauf zu achten, daß die Lichtquelle auf den verwendeten Photoinitiatoren abgestimmt ist, das heißt, daß die Wellenlänge des emittierten Lichtes dem Absorptionsverhalten des Photoinitiators entspricht. Mischungen von Photoinitiatoren, die einen breiteren Absorptionsbereich abdecken, machen das Verfahren etwas unabhängiger von der jeweils einzusetzenden Lichtquelle.

20 Die Initiatoren werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in den Zusammensetzungen vorhandenen ungesättigten Verbindungen, eingesetzt.

25 Die ausgehärteten Überzüge sind resistent gegenüber Plaque-Anlagerung. Sie zeichnen sich im übrigen durch homogene Oberflächen aus und beeinträchtigen die Farbe des Basismaterials wegen ihrer Transparenz nicht. Sie sind kratz- und abriebfest, hydrolysebeständig und weisen eine gute Oberflächenhärte auf.

1 Die erfindungsgemäßen Überzüge eignen sich zur Beschich-
tung von Zähnen sowie Zahnersatzteilen, die im Mundmilieu
der Gefahr der Plaque-Anlagerung unterliegen. Besonders
geeignet sind die Beschichtungen für Kunststoffmaterialien
5 wie Prothesenbasisplatten, Teilprothesen, künstliche Zähne,
Composite-Füllungen, Kunststoff-Inlays und insbesondere
Kunststoffverblendungen.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können
10 die erfindungsgemäßen Vorkondensate auch mit ethylenisch
ungesättigten, copolymerisierbaren Monomeren abgemischt
werden, die mit dem Vorkondensat homogen mischbar oder
darin löslich sind. Geeignete Monomeren sind beispielsweise
15 (Meth)acrylsäure und deren Salze, vorzugsweise die Alkali-
metallsalze, wie das Natriumsalz; (Meth)acrylsäureester,
wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)-
acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat,
Ethylenglykolmono(meth)acrylat, Diethylenglykolmono(meth)-
acrylat, Triethylenglykolmono(meth)acrylat, Allyl(meth)-
20 acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl-
(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 2-Dimethylamino-
ethyl(meth)acrylat und 3-Methoxy-2-hydroxypropyl(meth)-
acrylat; (Meth)acrylsäureamide, wie (Meth)acrylamid, N-
25 Methylol(meth)acrylamid und Dimethyl(meth)acrylamid; Allyl-
verbindungen, wie Allylalkohol und Allylglycidylether;
N-Vinylpyrrolidon, und Styrol. Unter diesen Monomeren sind
Alkyl(meth)acrylsäureester, Alkoxyalkyl(meth)acrylsäureester
und Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit 1 bis 6 Kohlen-
stoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkoxygruppe sowie N-Vinyl-
30 pyrrolidon besonders bevorzugt. Die Menge an Monomeren
kann 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht aus Vorkondensat und Monomeren,
betragen.

1 Gegebenenfalls kann man die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Gegenwart einer oder mehrerer ungesättigter Verbindungen als Vernetzungsmittel durchführen. Spezielle
5 Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind Ethylen-^{100 200 300 400}glycoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)-acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Trimethyloolpropantri(meth)acrylat, Divinylbenzol und Diallylphthalat.

10 Geeignet sind ebenfalls die langkettigen Monomeren gemäß US-Patent 3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidymethacrylat oder deren durch Addition von Iso-
15 cyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethyl(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropyl(meth)acrylat. Weiterhin geeignet sind die mit Alkoxydeinheiten verlängerten Derivate der genannten Bisphenol-A-Typen, wie beispielsweise die Diacryl-
20 bzw. Dimethacrylsäureester von Bishydroxypolyalkoxybisphenol-A-Derivaten.

25 Geeignet sind weiterhin auch die in dem deutschen Patent 2 816 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bishydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und der mit Alkoxyd verlängerten Derivate des Bishydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans. Verwendet werden können auch die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxy-alkyl(meth)acrylaten, wie sie in der deutschen Offenlegungsschrift 23 12 559 beschrieben sind.

30 Die Menge an Vernetzungsmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Molprozent, insbesondere 10 bis 30 Molprozent, bezogen auf die Gesamtzahl der Monomeren.

-16-

1 Den Monomeren werden je nach Wahl der Härtungsbedingungen
Initiatoren der oben angegebenen Art in den ebenfalls ange-
gebenen Mengenverhältnissen hinzugegeben. Die Aufbringung
der Überzüge und deren Härtung erfolgt dann analog zu der
5 oben geschilderten Weise.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung eignen
sich als kationisch härtbare Harze oder kationisch poly-
merisierbare Monomere beispielsweise mono- oder polyfunk-
10 tionelle Vinylether und Vinylester. Geeignete Vinylether
sind Trimethylopropan-Trivinylether, Ethylenglykol-Di-
vinylether und cyclische Vinylether. Besonders geeignet
ist Triethylenglykoldivinylether.

15 Allgemein gut geeignete Verbindungen sind die Vinylester
und Vinylether polyfunktioneller Alkohole, wobei Poly-
ethylen- und Polypropylenglykole mit Vinylether-Endgrup-
pen bevorzugt eingesetzt werden.

20 Weiterhin gut geeignet sind kationisch polymerisierbare
heterocyclische Verbindungen, beispielsweise Epoxide. Be-
vorzugt verwendet werden hierbei die Glycidylether ein-
oder mehrwertiger Alkohole, beispielsweise die Diglycidyl-
ether von Bisphenol-A. Zur Einstellung einer hohen Reakti-
25 vität sind besonders geeignet die Di- und Polyepoxide cyclo-
aliphatischer Verbindungen, beispielsweise die Glycidylether
und β -Methylglycidylether cycloaliphatischer Diole und
Polyole.

30 Verwendbar sind ferner als Glycidylverbindungen die Glycidyl-
ester von Carbonsäuren, insbesondere von Di- und Polycarbon-
säuren, beispielsweise die Glycidylester von Bernsteinsäure,
Adipinsäure, Phthalsäure.

35 Beispiele für besonders reaktive Glycidylverbindungen sind
die Diepoxide des Vinylcyclohexans und des Dicyclopenta-

1 diens sowie 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxy-
spiro-(5,5)undecan und 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-
expoxycyclohexylcarboxylat.

5 Bevorzugte Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte
und/oder prepolymera Diglycidylether zweiseitiger Phenole
oder zweiseitiger aliphatischer Alkohole mit zwei bis vier
C-Atomen. Besonders bevorzugt verwendet werden die vorver-
längerten Diglycidylether des 2,2-bis-(4-Hydroxyphenyl)-
10 propans.

HERSTELLUNGSBEISPIELE

Beispiel 1

15 13,68 g Tetraethoxytitanat werden in 50 ml einer Mischung
von Toluol und Ethanol (1:1) gelöst und 0,6 ml Eisessig
hinzugefügt. Diese Mischung wird 0,5 h bei 50°C gerührt.
Getrennt hiervon werden 30,28 g Diphenylsilandiol in einer
20 Mischung von Toluol und Ethanol (1:1) gelöst. Diese Lösung
wird langsam unter ständigem Rühren bei 50°C in die Tetra-
ethoxytitanatlösung getropft und anschließend 1 h bei 75°C
unter Rückflußbedingungen erhitzt. In die auf Raumtempera-
tur abgekühlte Lösung wird eine Mischung von 10 ml Wasser
25 in 10 ml Ethanol unter Rühren hinzutropft und 1 h bei
Raumtemperatur gerührt. Unter reduziertem Druck werden
Lösungsmittel und Wasser bei 60°C entfernt. Es entsteht
ein gelbliches, transparentes, viskoses Vorkondensat.

Beispiel 2

30 13,8 g Diphenyldichlorsilan werden in 17,1 ml Ethanol,
6,8 g Methylvinyldichlorsilan in 8,4 ml Ethanol und 0,53 g
35 Tetraethoxysilan in 1,5 ml Ethanol gelöst. Die ethanoli-
schen Lösungen werden vereinigt und 2 h unter Rückfluß-

-18-

1 bedingungen bei 78°C erhitzt. Danach werden 7,2 ml 0,01 n Salzsäure langsam bei 70°C zugetropft und der Ansatz 0,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Lösungsmittel und Wasser werden unter leichtem Vakuum entfernt. Das verbleibende
5 Silan wird in Essigester zu einer 10 %igen Lösung gelöst und 0,2 g Dibenzoylperoxid zugefügt. Die Beschichtungen wurden bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C getrocknet.

Beispiel 3

10 13,1 g Diphenyldichlorsilan werden in 15,8 ml Ethanol, 6,5 g Methylvinyldichlorsilan in 7,9 ml Ethanol und 1,53 g Tetraethoxysilan in 3,0 ml Ethanol gelöst. Die Lösungen werden vereinigt und 2 h unter Rückflußbedingungen bei
15 78°C erhitzt. Dazu werden bei 70°C langsam 7,2 ml 0,01 n Salzsäure hinzugeropft und der Ansatz 0,5 h bei dieser Temperatur belassen. Unter leichtem Vakuum werden Lösungsmittel und Wasser abdestilliert. Das Silan wird zu einer 10 %igen Lösung in Essigester gelöst. Der Beschichtungs-
20 lösung wurden 0,2 g Dibenzoylperoxid hinzugefügt. Die Beschichtungen wurden bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C getrocknet.

Beispiel 4

25 10,4 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3,8 g Methyltrimethoxysilan werden bei Raumtemperatur gemischt und unter Röhren 5,75 g Aluminium-sec.-butylat hinzugeropft. Die Mischung wird 10 min gerührt und auf 15°C abgekühlt.
30 Dazu werden langsam 0,84 ml Wasser hinzugeropft, 10 min gerührt und die Lösung auf 10°C abgekühlt. Danach werden 1,68 ml Wasser langsam hinzugeropft und nach 15 min Röhren weitere 5 ml Wasser zugegeben. Das Produkt wird 2 h gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, von der das Lösungsmittel unter leichtem Vakuum abdestilliert wird. Das verbleibende
35

-19-

1 Produkt wird in 50 ml Essigester gelöst und der Ester mehrmals abdestilliert. Zum Schluß wird eine Lösung des Silans in 50 ml Essigester für Beschichtungen verwendet. Die Schichten wurden bei 90°C getrocknet.

5

Beispiel 5

10 20 g Tetraethoxysilan werden in 50 ml Ethanol gelöst und 0,6 ml Eisessig hinzugegeben. Diese Mischung wird 30 Minuten bei 50°C gerührt und eine Lösung von 26,2 g Diphenylsilanol in einer Mischung aus Toluol und Ethanol (1:1) hinzugegeben. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren bei 50°C in die Tetraethoxysilanlösung getropft und wird anschließend 1 Stunde bei 75°C unter Rückflußbedingungen 15 erhitzt. Zu dieser auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wird eine Mischung von 10 ml Wasser und 10 ml Ethanol unter Rühren hinzugefügt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Lösungsmittel und Wasser werden unter reduziertem Druck bei 60°C entfernt. Es entsteht ein farbloses, transparentes, viskoses Polymer, das für Beschichtungszwecke eingesetzt werden kann.

20

ANWENDUNGSBEISPIELE - PLAQUE-ANLAGERUNGSUNTERSUCHUNGEN

25

Beispiel 6

30 3,5 g des Vorkondensats von Beispiel 1 werden in 6,5 g Toluol gelöst. Mit einem Pinsel wird eine dünne Schicht auf den Kollocryl B - Prüfkörper aufgebracht und 24 h bei 95°C getrocknet. Man erhält eine glasklare, fest haftende Beschichtung.

Beispiel 7

35

Die in Beispiel 2 erhaltene Lösung wird auf den Prüfkörper aufgestrichen und 12 h bei 80°C gehärtet.

-20-

1 Beispiel 8

Die nach Beispiel 4 erhaltene Lösung wird mit 0,1 g Campherchinon sowie 0,2 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat
5 versetzt. Nach dem Auftragen der Beschichtung auf die Prüfkörper wird 10 Minuten bei 40°C getrocknet. Mit einem handelsüblichen Kaltlichtgerät (Elipar II, Fa. ESPE) wird durch 40 Sekunden Belichtung die Schicht ausgehärtet.

10

Meßprinzip:

Beschichtete Kunststoffprüfkörper wurden von Patienten
3 Tage getragen. Anschließend wurde durch Wägung der
15 Prüfkörper die Plaque-Akkumulation in Abhängigkeit vom
Beschichtungsverfahren bestimmt.

Material:

PMMA (Prüfkörper aus Prothesenkunststoff Kallocryl B)

20 Prüfkörpermaße: 5 x 7 x 1 mm

Methode:

Die Prüfkörper wurden erfindungsgemäß beschichtet, im
Exsikkator auf Gewichtskonstanz getrocknet und mit Hilfe
25 einer Präzisionswaage ausgewogen. Anschließend wurden die
Prüfkörper in einer Oberkieferminiplastschiene drei ver-
schiedenen Probanden (1 weiblich, 2 männlich, Durchschnitts-
alter 21 Jahre) eingesetzt und 3 Tage im Mund getragen.
Dabei wurden die Schienen nicht gereinigt, nur nach dem
30 Essen grob mit Wasser abgespült. Nach der Tragezeit wur-
den die Prüfkörper dem Tragegerät entnommen, 24 Stunden
im Exsikkator getrocknet und erneut ausgewogen. Tabelle
1 zeigt die Plaque-Anlagerung in Abhängigkeit des Beschich-
tungsverfahrens in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

35

-21-

1

Vergleichsbeispiel 1: Prüfkörper unbeschichtet

5

Vergleichsbeispiel 2: Prüfkörper beschichtet mit herkömmlichem Prothesenlack auf Acrylatbasis (Palaseal, Firma Kulzer).

10

Ergebnisse: Plaque-Anlagerung [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

15

Proband	V 1	V 2	Beisp. 6	Beisp. 7	Beisp. 8
I	1,94	1,74	0,47	0,68	0,42
II	1,87	1,68	0,31	0,55	0,38
III	1,98	1,81	0,53	0,48	0,78
Durch- schnitts- werte	1,93	1,74	0,44	0,57	0,54

20

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine sehr stark verminderte Plaque-Anlagerung im Vergleich zum unbeschichteten Prüfkörper (V1).

25

Dagegen zeigt eine herkömmliche Oberflächenversiegelung auf Basis eines Acryatlackes keine wesentliche Verminderung der Plaque-Anlagerung gegenüber den unbeschichteten Prüfkörpern. Darüber hinaus zeigte sich der interessante Effekt, daß die geringfügigen Plaquebeläge bei den erfindungsgemäß beschichteten Prüfkörpern sehr leicht entfernt werden konnte, während sie auf den Vergleichskörpern fest anhafteten.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP92/00604

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.C1.5 A61K 6/093; A61K 6/083; C08G 77/58; C08G 77/22

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.C1.5	A61K; C08G; C09D

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A,0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11 May 1983; cited in the application see claims; examples ---	1-10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN; Vol. 004, No. 159(C-030) 6 November 1980 & JP, A, 55 105 608 (TAKEUCHI MITSUHARU) 13 August 1980; see abstract ---	1-10
A	EP, A,0 394 797 (DEGUSSA) 31 October 1990 see page 2, line 4- line 22; claims; examples ---	1-10
A	EP, A,0 358 011 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 14 March 1990 -----	

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

2 June 1992 (02.06.92)

Date of Mailing of this International Search Report

10 June 1992 (10.06.92)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200604
SA 57422

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/06/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0078548	11-05-83	DE-A-	3143820	11-05-83
EP-A-0394797	31-10-90	DE-A- CA-A- JP-A-	3913250 2015083 2295911	25-10-90 22-10-90 06-12-90
EP-A-0358011	14-03-90	DE-A- JP-A-	3828098 2160836	08-03-90 20-06-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00604

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int. Kl. 5 A61K6/093; A61K6/083; C08G77/58; C08G77/22

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräfixstoff⁷

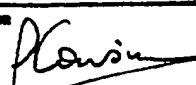
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole		
Int. Kl. 5	A61K ;	C08G ;	C09D

Recherchierte nicht zum Mindestpräfixstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kenzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	EP, A, 0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11. Mai 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030) 6. November 1980 & JP, A, 55 105 608 (TAKEUCHI MITSUHARU) 13. August 1980 siehe Zusammenfassung ---	1-10
A	EP, A, 0 394 797 (DEGUSSA) 31. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele ----	1-10 -/-

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{"E"} Übriges Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benennung, eine Anstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{"A"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts
2 02. JUNI 1992	10.06.92
Internationale Rechercheabteilung EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten G. COUSINS-VAN STEEN 

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art °	Kenntzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A	EP, A, 0 358 011 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 14. März 1990 -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200604
SA 57422

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

02/06/92

Diese Angaben dienen nur zum Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0078548	11-05-83	DE-A-	3143820	11-05-83
EP-A-0394797	31-10-90	DE-A- CA-A- JP-A-	3913250 2015083 2295911	25-10-90 22-10-90 06-12-90
EP-A-0358011	14-03-90	DE-A- JP-A-	3828098 2160836	08-03-90 20-06-90